

بررسی رفتار جذبی بیونانو کامپوزیت سلولز-تری آزول-دی اکسید تیتانیوم برای حذف یون جیوه از محیط آبی

زری فلاح^۱، حسین نصر اصفهانی^۱، محمود تاجبخش^{۲*}، حامد تشکریان^۳، عبدالایمان عمویی^۴

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

^۳مرکز تحقیقاتی بیولوژی سلولی و ملکولی، موسسه تحقیقات سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

^۴دانشکده پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۵/۲۹

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۲/۲۴

چکیده

بیونانو کامپوزیت بر پایه سلولز-تری آزول-دی اکسید تیتانیوم (Cell.Com) از طریق واکنش کلیک تهیه شد و به عنوان نانوجاذب برای حذف یون جیوه از محلول آبی در طی فرآیند جذب ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای جذبی نظیر pH زمان تماس، مقدار جاذب، دما، غلظت اولیه یون جیوه و باز یافت Cell.Com مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه جذب در $pH = 7$ زمان تماس ۴۵ دقیقه، ۱۰ میلی گرم وزن جاذب و غلظت اولیه یون جیوه ۲۰ میلی گرم بر لیتر در دمای $25^{\circ}C$ انتخاب شد. مدل های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین با بکار بردن اطلاعات تجربی جذب مورد ارزیابی قرار گرفتند. ظرفیت جذب بالای بدست آمده از معادله لانگمویر ($133/3 \text{ mg g}^{-1}$) مربوط به اثرات هم افزایی بخش های دی اکسید تیتانیوم، حلقه تری آزول و سلولز در ساختار Cell.Com می باشد. در میان مدل های سینتیکی شبه درجه ۱، شبه درجه ۲ و نفوذ درون ذره ای، اطلاعات تجربی با معادله شبه درجه ۲ بهترین مطابقت را دارد. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده نشان دهنده خودبخودی و گرماگیر بودن فرآیند جذب است. رفتار جذبی Cell.Com بیان کننده آن است که در فرآیند جذب یون جیوه، جذب شیمیایی تک لایه می تواند مرحله تعیین کننده سرعت باشد. فرآیند جذب-واجذب Cell.Com در محلول HCl حداقل سه بار انجام شد بدون اینکه کارایی جاذب بطور قابل ملاحظه ای کاهش یابد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، سلولز، دی اکسید تیتانیوم، جذب، یون جیوه.

۱- مقدمه

آب منبع حیات و یکی از ارزش ترین منابع طبیعی است. با پیشرفت صنعت، آلودگی منابع آبی با فلزات سنگین یک مشکل زیست محیطی مهم محسوب می شود زیرا فلزات سنگین از متداول ترین آلودگی هایی هستند که از طریق پساب های صنعتی وارد محیط زیست می شوند. بر خلاف ضایعات آلی، یون های فلزات سنگین تجزیه ناپذیرند و از طریق زنجیره غذایی در بافت های زنده تجمع یافته و موجب آسیب های فیزیولوژیک می شوند [۱، ۲]. فلزات سنگین حتی در غلظت های پایین برای سلامتی انسان مضر هستند چونکه به پروتئین متصل شده و آن را تخریب می کنند و باعث ایجاد رادیکال های آزاد در بدن می شوند [۳]. برای مثال،

جیوه یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین است که طبق رهنمود سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر مقدار مجاز آن در آب آشامیدنی (0.06 mg L^{-1}) است [۴]. مهمترین اثرات سمی جیوه بر بدن شامل آسیب سیستم اعصاب مرکزی، سیستم ایمنی و عملکرد کبد و کلیه می‌باشد [۵، ۶]. بنابراین مهم است که غلظت جیوه در محیط‌های آبی حذف یا در حد مجاز کاهش یابد. در میان روش‌های مختلفی که برای حذف جیوه از محلول‌های آبی استفاده شده، فرآیند جذب سطحی به دلیل سادگی در طراحی و عملکرد، اثربخشی، مصرف کم انرژی و هزینه پایین توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بیونانوکامپوزیت‌ها به دلیل مساحت سطح مناسب، جایگاه‌های جذب و ظرفیت جذب بالا به عنوان جاذب موثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی در طی فرآیند جذب سطحی بکار می‌روند [۷]. بیونانوکامپوزیت‌ها یک دسته مهمی از مواد هیبریدی دوستدار محیط زیست هستند که از پلیمرهای طبیعی و پرکننده‌های آلی/معدنی در ابعاد نانو ساخته می‌شوند [۸]. در سال‌های اخیر نانوکامپوزیت‌های بر پایه سلولز به دلیل تجدید پذیری، تجزیه زیستی و سازگاری با محیط زیست توجه زیادی را به خود اختصاص داده‌اند [۹]. سلولز با گروه‌های هیدروکسیل فراوان به عنوان یک بستر مناسب برای جاسازی پرکننده‌های اکسید فلزی برای تولید کامپوزیت‌ها بکار می‌رود [۱۰، ۱۱]. علاوه بر آن گروه‌های هیدروکسیل سلولز جایگاه‌های جذبی فعالی برای جذب یون‌های فلزی هستند [۱۲]. در میان اکسیدهای فلزی، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به خاطر خواص فیزیکی-شیمیایی منحصر به فرد و تمایل برای جذب کاتیون‌ها بطور وسیع مورد توجه قرار دارند [۱۳، ۱۴]. تمایل نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به خود تجمع باعث کاهش مساحت سطح ویژه شده که در پراکندگی و برهمکنش آنها با بستر پلیمری اثر گذاشته و از کارایی کامپوزیت مربوطه کم می‌کند [۱۵]. اصلاح نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با عوامل اتصال دهنده سیلانی یک روش مفید برای توزیع یکنواخت نانوذرات روی بستر سلولز محسوب می‌شود [۱۶، ۱۷]. علاوه بر آن، سیلان دار کردن نانوذرات امکان اصلاح شیمیایی بیشتر برای بدست آوردن کارایی‌های بهتر را فراهم می‌کند [۱۸]. این اصلاح شیمیایی بیشتر را می‌توان از طریق اتصال نانوذرات سیلان دار شده به سطح پلیمر عامل دار شده به کمک واکنش کلیک به دست آورد [۱۹]. واکنش کلیک یک واکنش شیمیایی کارآمد و جذاب برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد که برای بهبود خواص آنها از طریق ایجاد پیوند شیمیایی بین نانوذرات اصلاح شده با پلیمرهای عامل دار شده با تشکیل حلقه‌های تری آزول بکار می‌رود [۲۰، ۲۱]. حلقه‌های تری آزول قادر به برهمکنش با یون‌های فلزی از طریق جایگاه‌های فعال گروه‌های ایمینو ($-\text{NH}-$) و آزومتین ($-\text{C} = \text{N}-$) می‌باشند، بنابراین می‌توانند کارایی نانوجاذب‌ها را بهبود بخشند [۲۲-۲۴]. در سال‌های اخیر ترکیبات سلولزی متنوعی برای جذب یون‌های فلزی از محلول آبی سنتز شده‌اند [۲۵-۲۷] و برای بالاتر بردن کارایی جذب، نانوذرات TiO_2 بر روی بستر سلولزی بکار رفته است [۱۰، ۱۱، ۲۸]. در این راستا، نانوکامپوزیت جدید شامل اجزا سلولز، تری آزول و دی اکسید تیتانیوم سنتز شده و برای حذف یون‌های فلزی روی، کادمیم و سرب از محلول آبی به کار گرفته شده است [۲۹]. در این پژوهش، نانوکامپوزیت سنتز شده برای حذف یون جیوه از محلول آبی مورد استفاده

قرار گرفت و نتایج نشان دهنده کارآیی خوب و ظرفیت جذب بالای Cell.Com است که احتمالاً می‌تواند مربوط به تخلخل زیاد، مساحت سطح بالا، وجود هترواتم‌های اکسیژن- نیتروژن و قابلیت کیلیت شدن حلقه‌های تری آزول با یون جیوه باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

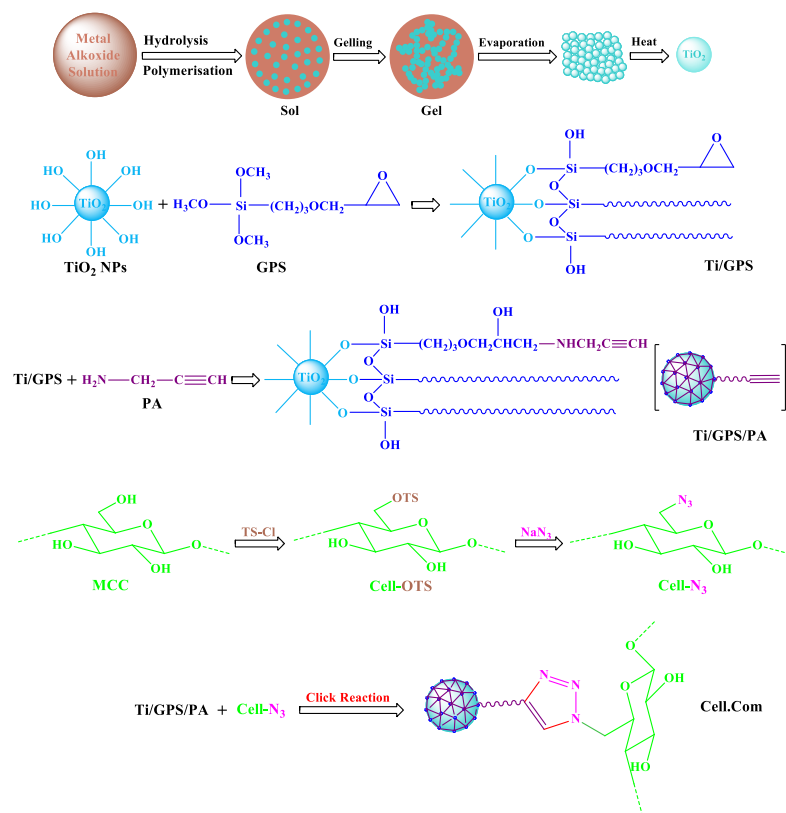
اسید کلریدریک (HCl, 37%)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و نمک نیترات جیوه $[Hg(NO_3)_2]$ از شرکت مرک خریداری شدند. دستگاه pH متر (Mettler Toledo) برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای همزدن محلول یون فلزی حاوی جاذب از دستگاه شیکر (Stuart shaker, SSL1) بهره گرفته شد. دستگاه سانتریفوژ (Rotofix 32A, Hettich) برای جدا کردن نانوجاذب از محلول یون فلزی مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه‌گیری غلظت یون جیوه از روش طیف سنجی جذب اتمی (Atomic absorption spectroscopy; AAS, Hewlett-Packard 3510) استفاده شد.

۲-۲- سنتز بیونانوکامپوزیت سلولز-تری آزول-دی اکسید تیتانیوم (Cell.Com)

همان‌طور که در شمای ۱ نشان داده شده است؛ Cell.Com با موفقیت از طریق واکنش کلیک تهیه شد و روش‌های سنتزی و شناسایی آن با جزئیات کامل قبلاً گزارش شده است [۲۹]. به صورت کلی، Cell.Com از واکنش نانوذرات دی اکسید تیتانیوم دارای گروه آلکین انتهایی (Ti/GPS/PA) با سلولز آزید (Cell-N₃) از طریق واکنش کلیک تهیه شده است. سلولز آزید از واکنش سلولز توسیلات (Cell-OTS) با سدیم آزید (NaN₃) و سلولز توسیلات از واکنش بین میکروکریستالین سلولز (MCC) با پاراتولوئن سولفونیل کلراید (TS-Cl) بدست می‌آید. نانوذرات Ti/GPS/PA از واکنش پی در پی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) با ۳-گلیسیدوئوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPS) و پروپارژیل آمین (PA) تهیه می‌شوند.

۲-۳- آزمایشات جذب ناپیوسته

محلول آبی یون جیوه در غلظت‌های ۱۲۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر از محلول شاهد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نمک نیترات جیوه $[Hg(NO_3)_2]$ تهیه شد. مقدار وزنی ۱۰ میلی گرم از نانوکامپوزیت به ارلن مایرهای حاوی ۲۰ میلی لیتر محلول یون فلزی اضافه شد و بر روی شیکر با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه در دمای اتاق به مدت ۴۵ دقیقه قرار گرفت تا فرآیند جذب به حالت تعادل برسد. سپس جاذب از طریق سانتریفوژ جدا شد و غلظت یون جیوه در محلول جدا شده به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله ای اندازه گیری گردید. به منظور اطمینان از صحت نتایج، آزمایشات سه بار تکرار شدند. تاثیر فاکتورهای مختلف از جمله pH، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه یون فلزی بر روی ظرفیت جذب نانوکامپوزیت برای حذف یون جیوه از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت



شمای ۱- روش سنتزی برای تهیه بیونانوکامپوزیت سلولز-تری آزل-دی اکسید تیتانیوم

درصد جذب یون فلزی (%A) و ظرفیت جذب نانوکامپوزیت (Q_e) به کمک معادلات (۱ و ۲) تعیین شدند.

$$\%A = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

که A (%) معرف میزان درصد جذب، Q_e (mg g^{-1}) ظرفیت جذب تعادلی، C_0 (mg L^{-1}) غلظت اولیه، C_e (mg L^{-1}) غلظت تعادلی، V (L) حجم محلول و m (g) مقدار جاذب می‌باشد. محدوده تغییرات pH در این مطالعه ۲-۸ بوده که با محلول‌های اسید کلریدریک یا سود (۱-۰/۱ مول بر لیتر) تنظیم شده‌اند. برای تعیین پارامترها و ظرفیت جذب جاذب برای حذف یون جیوه از محلول آبی مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و مدل‌های سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۴ مطالعات جذب

۱-۲-۴-۲ اثر pH

pH محلول‌های آبی تاثیر زیادی در فرم یونی یون فلزی و بنابراین روی ظرفیت جذب جاذب دارد [۳۰]. بدین ترتیب اثرات pH بر روی حذف یون جیوه در محدوده ۲-۸ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۱الف) نشان داده شده است. در pH های

۴-۲ جذب یون جیوه پایین است زیرا میزان غلظت یون جیوه کمتر از غلظت پروتون بوده و جایگاه‌های جذبی فعال جاذب اکثراً به وسیله یون‌های پروتون اشغال می‌شوند [۳۱]. زمانیکه pH محلول افزایش می‌یابد (۵-۸)، با کاهش غلظت پروتون جایگاه‌های جذبی به تدریج برای یون‌های جیوه مهیا می‌شوند و ظرفیت جذب برای یون جیوه افزایش می‌یابد [۳۰]. با توجه به اینکه در pH های بالاتر از ۸ رسوبدهی یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید $[M(OH)_2]$ می‌تواند رخ دهد [۳۲]، بنابراین $pH = 7$ به عنوان pH بهینه برای جذب یون جیوه از محلول آبی انتخاب شد.

۲-۴-۲ اثر زمان تماس

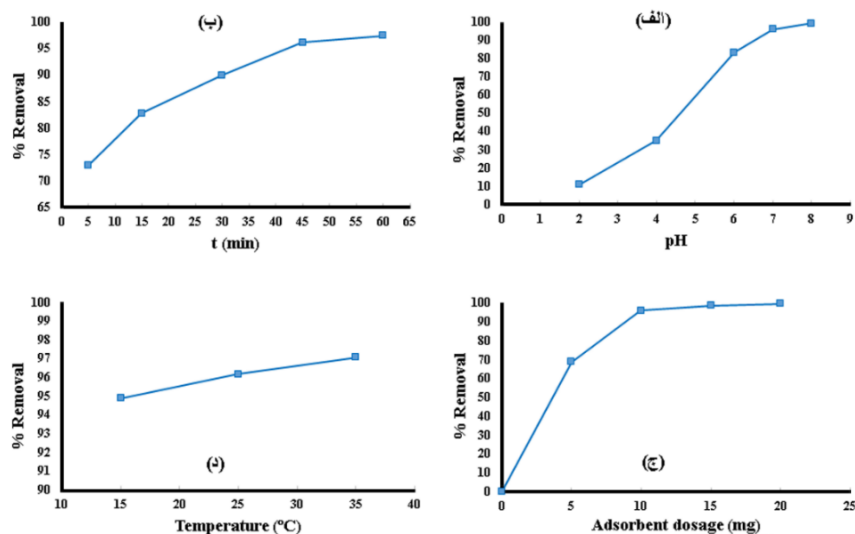
زمان تماس در آزمایش‌های جذب نشان دهنده سینتیک جذب است و برای پیش بینی امکان و کارایی یک جاذب در تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. بهینه سازی زمان تماس در محدوده ۵-۶۰ دقیقه برای Cell.Com در شکل (۱.ب) نشان داده شده است. سرعت جذب یون جیوه توسط Cell.Com تا ۱۵ دقیقه سریع است و سپس با سرعت کمتری افزایش می‌یابد تا زمانی که به تعادل برسد. دلیل این روند این است که در مراحل ابتدایی فرآیند جذب، میزان غلظت یون جیوه زیاد است و تقریباً تمامی جایگاه‌های جذبی نانوجاذب آزاد می‌باشند در حالیکه در مراحل انتهایی فرآیند جذب، غلظت یون جیوه و تعداد جایگاه‌های جذبی فعال در دسترس کاهش می‌یابند [۳۳].

۲-۴-۳ اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب روی فرآیند جذب یون جیوه از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در شکل (۱.ج) نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود میزان جذب یون با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تعداد جایگاه‌های جذبی آزاد بیشتر برای برهمکنش با یون جیوه باشد [۳۴]. ۱۰ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه نانوجاذب انتخاب شد زیرا با افزایش بیشتر جاذب، میزان جذب یون بطور قابل توجهی افزایش نمی‌یابد که این پدیده می‌تواند به دلیل ایجاد تعادل میان ماده جذب شونده و جاذب تحت شرایط واکنش باشد.

۲-۴-۴ اثر دما

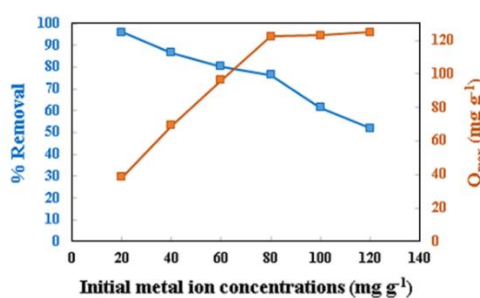
اثر دما روی جذب یون جیوه در شرایط بهینه (غلظت یون جیوه: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب: ۱۰ میلی گرم و pH خنثی) در محدوده دمایی $15-35^{\circ}C$ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۱.د) نمایش داده شده است. واضح است که فرآیند جذب وابستگی مشخصی با دما نشان نداده است. اگرچه با افزایش دما، مقدار جذب به میزان جزئی افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تحرک بیشتر یون‌ها و در نتیجه برهمکنش بیشتر آن‌ها با جایگاه‌های جذبی فعال نانوجاذب باشد [۳۵].



شکل ۱. اثرات (الف) pH، (ب) زمان تماس، (ج) مقدار جاذب و (د) دما در ۲۰ میلی لیتر محلول یون جیوه با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر

۵-۴-۲- اثر غلظت اولیه

اثر غلظت اولیه یون جیوه در محدوده غلظت ۱۲۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اولیه یون جیوه ظرفیت جذب افزایش یافته و درصد جذب به تدریج کاهش می یابد. در غلظت های اولیه کم، میزان جذب به دلیل جایگاه های جذبی فراوان در دسترس بالا می باشد. اما در غلظت های بالاتر، به دلیل محدودیت جایگاه های جذبی برای یک مقدار مشخص از جاذب و اشباع شدن این جایگاه های جذبی فعال، میزان درصد جذب کاهش می یابد در حالیکه افزایش سرعت برخورد و انتقال جرم یون های جیوه به جایگاه های جذبی نانوجاذب، ظرفیت جذب افزایش می یابد [۲۵، ۳۶].



شکل ۲. بررسی اثر غلظت اولیه یون جیوه بر روی درصد جذب و ظرفیت جذب در شرایط تجربی (غلظت یون جیوه: ۱۲۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب: ۱۰ میلی گرم، مدت زمان: ۴۵ دقیقه، دما: 25°C و pH خنثی)

۳- نتایج و بحث

۱-۳- ایزوترم های جذب

برای به دست آوردن جزئیات بیشتر در مورد مکانیسم فرآیند جذب، نتایج تجربی بدست آمده با سه مدل ایزوترمی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۱-۳- مدل ایزوترمی لانگمویر

مدل لانگمویر که بر پایه جذب تک لایه یون فلزی روی جایگاه‌های جذبی با انرژی یکسان استوار است توسط لانگمویر به صورت معادله (۳) تعریف شده است:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

که Q_e (mg g^{-1}): مقدار یون فلزی جذب شده در هر گرم از ماده جاذب، C_e (mg L^{-1}): غلظت تعادلی یون جذب شونده در محلول آبی، $Q_{\max}$ (mg g^{-1}): ظرفیت جذب ماکزیمم و K_L (L g^{-1}): ثابت جذب لانگمویر می‌باشد [۳۷]. ظرفیت جذب ماکزیمم و ثابت لانگمویر از نمودار خطی C_e/Q_e بر حسب C_e محاسبه می‌شوند (شکل ۳.الف). مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای یون جیوه ۰/۹۹۶ بدست آمد که نشان دهنده هماهنگی خوب با داده‌های تجربی است که احتمالاً از جذب شیمیایی تک لایه یون جیوه روی جایگاه‌های جذبی فعال Cell.Com ناشی می‌شود [۳۸]. ظرفیت جذب ماکزیمم یون جیوه ۱۳۳/۳ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که نشان دهنده اثرات هم افزایی بخش‌های سلولز، حلقه‌های تری آزول و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در ساختار Cell.Com است. حضور هترواتم‌های اکسیژن و نیتروژن به عنوان جایگاه‌های جذبی فعال در ساختار نانوجاذب منجر به ظرفیت جذب بالای آن شده است. پارامتر تعادلی بدون بعد (R_L) که نوع ایزوترم را توصیف می‌کند [غیرمطلوب: $R_L > 1$ ، خطی: $R_L = 1$ ، مطلوب: $0 < R_L < 1$ یا برگشت ناپذیر: $R_L = 0$] از معادله (۴) محاسبه می‌شود [۳۹].

$$R_L = (1 + K_L C_0)^{-1} \quad (4)$$

مقادیر $R_L = 0/76$ و $K_L = 0/31$ پیشنهاد می‌کند که جذب یون جیوه به وسیله نانوجاذب یک فرآیند مطلوب و مفید است.

۱-۲-۳- مدل ایزوترمی فروندلیچ

این مدل ایزوترمی بر مبنای جذب چند لایه روی سطح هتروژن است که به وسیله معادله (۵) توصیف می‌شود.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (5)$$

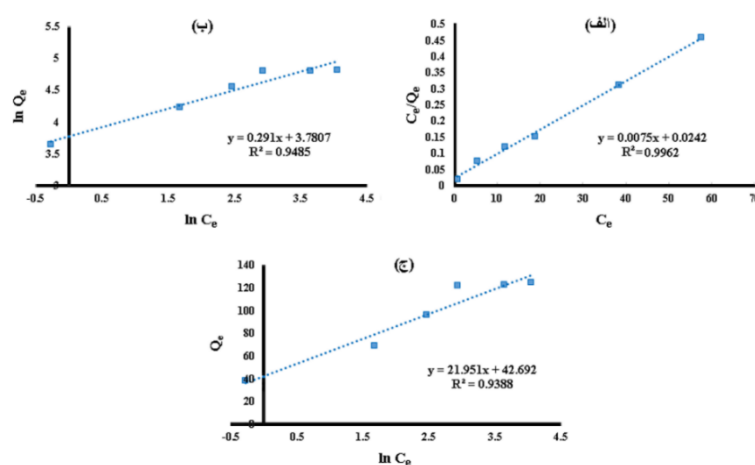
K_F و n_F ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ می‌باشند که به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و قدرت جذب جاذب هستند [۴۰]. نمودار خطی $\ln Q_e$ بر حسب $\ln C_e$ در شکل (۳.ب) نشان داده شده است. قدرت جذب (n_F) و شدت جذب ($1/n_F$) برای یون جیوه به ترتیب ۳/۴۴ و ۰/۲۹ محاسبه شده است که تایید کننده آن است که جذب یون جیوه به وسیله Cell.Com یک فرآیند جذب مطلوب است ($0/5 < 1/n_F < 1$ و $0/1 < n_F < 10$). همچنین از این داده‌ها پیش بینی می‌شود که فرآیند جذب به سرعت به تعادل می‌رسد که نشان دهنده فرآیند جذب آسان است [۴۱].

۱-۳-۳- مدل ایزوترمی تمکین

مدل تمکین به وسیله معادله (۶) نشان داده می‌شود.

$$Q_e = \frac{RT}{B_T} \ln A_T + \frac{RT}{B_T} \ln C_e \quad (6)$$

که T (K): دمای مطلق، R ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$): ثابت عمومی گازها، A_T ($L \text{ mg}^{-1}$): ثابت تعادلی اتصال و B_T ($J \text{ mol}^{-1}$): ثابت تمکین که مربوط به گرمای جذب می‌باشد [۴۲]. نمودار Q_e بر حسب $\ln C_e$ در شکل (۳.ج) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود مقدار ظرفیت جذب تعادلی با افزایش غلظت یون فلزی افزایش می‌یابد که احتمالاً به دلیل نیروی پیشران برای انتقال جرم است. داده‌های بدست آمده از ایزوترم‌های جذبی در جدول ۱ خلاصه شده است که نشان دهنده آن است که مدل لانگمویر نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد. بر این اساس فرض می‌شود که جذب یون جیوه به صورت تک لایه بر روی سطح جاذب با جایگاه‌های جذبی یکسان و انرژی معادل رخ داده است.



شکل ۳. نمودارهای ایزوترمی (الف) لانگمویر، (ب) فروندلیچ و (ج) تمکین در محدوده غلظت ۱۲۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر از یون جیوه تحت شرایط بهینه (وزن جاذب: ۱۰ میلی گرم، مدت زمان: ۴۵ دقیقه، دما: ۲۵ °C و pH خنثی) جدول ۱. ایزوترم ها و پارامترهای آماری آنها برای حذف جیوه به وسیله جاذب

مدل‌های ایزوترمی	یون جیوه	
	پارامترها R^2	
لانگمویر	$Q_{\max} = ۱۳۳/۳۳$	$۰/۹۹۶۲$
	$K_L = ۰/۳۱$	
	$R_L = ۰/۷۶$	
فروندلیچ	$K_F = ۴۳/۸۴۷$	$۰/۹۴۸۵$
	$n_F = ۳/۴۴$	
	$1/n_F = ۰/۲۹۱$	
تمکین	$A_T = ۶/۹۹$	$۰/۹۳۸۸$
	$B_T = ۱۱۲/۹۲$	

در شرایط تجربی (وزن جاذب: ۱۰ میلی گرم، غلظت یون جیوه: ۱۲۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان: ۴۵ دقیقه، دما: ۲۵ °C و pH خنثی)

۳-۲- بررسی سینتیک جذب

در این مطالعه برای بررسی سینتیک فرآیند جذب، مدل‌های شبه درجه ۱، شبه درجه ۲ و نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفتند.

۱-۲-۳- مدل سینتیکی شبه درجه ۱

این مدل سینتیکی که مربوط به برهمکنش فیزیکی در مراحل ابتدایی جذب است با معادله (۷) نشان داده می‌شود.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

که Q_t (mg g^{-1}): ظرفیت جذب در زمان t (دقیقه)، Q_e (mg g^{-1}): ظرفیت جذب در زمان تعادل و K_1 : ثابت سرعت می‌باشد [۴۳]. نمودار $\ln(Q_e - Q_t)$ بر حسب t در شکل (۴.الف) و نتایج حاصل از آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

۲-۲-۳- مدل سینتیکی شبه درجه ۲

این مدل سینتیکی که مربوط به مرحله تعیین کننده جذب شیمیایی در فرآیند جذب است با معادله (۸) بررسی می‌شود [۴۴].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

که K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$): ثابت سرعت شبه درجه ۲ می‌باشد. مقادیر Q_e و K_2 از شیب و عرض از مبدا نمودار t/Q_t بر حسب t بدست می‌آیند (شکل ۴.ب) و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

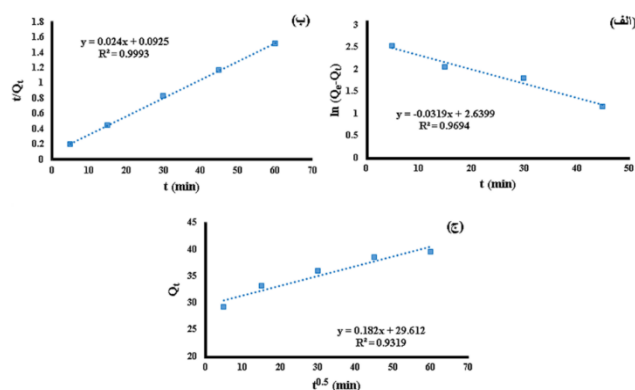
۳-۲-۳- مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

سینتیک نفوذ درون ذره‌ای با فرض اینکه سرعت فرآیند جذب وابسته به سرعت نفوذ ماده جذب شونده است به وسیله معادله (۹) تعریف می‌شود.

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (9)$$

K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$): ثابت نفوذ درون ذره‌ای و C : ثابت مربوط به ضخامت لایه مرزی می‌باشد که از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی Q_t بر حسب $t^{0.5}$ بدست می‌آیند [۴۶]. نمودار حاصل از این معادله در شکل (۴.ج) و نتایج حاصل از آن در جدول ۲ نشان داده شده است. ضرایب همبستگی و ظرفیت جذب مشاهده شده برای یون جیوه بر اساس مدل‌های سینتیکی در جدول ۲ نشان دهنده آن است که مدل سینتیکی شبه درجه ۲ بیشترین هماهنگی را با داده‌های تجربی دارد. به عنوان مثال، مقدار R^2 برای مدل سینتیکی شبه درجه ۲ (۰/۹۹۹۳) هماهنگی بهتری از شبه درجه ۱ (۰/۹۸۳۹) و نفوذ درون ذره‌ای (۰/۹۳۱۹) دارد. علاوه بر آن، ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) محاسبه شده بر حسب معادله شبه درجه ۲ (۴۱/۶۷) به مقدار ظرفیت جذب تجربی (۳۸/۴۸) نزدیکتر است. مقایسه پارامترهای نفوذ درون ذره‌ای با مدل شبه درجه ۲ بیان کننده آن است که پدیده نفوذ و انتقال جرم یون جیوه روی سطح Cell.Com رخ می‌دهد اما مرحله تعیین کننده سرعت نیست [۴۷]. با توجه به هماهنگی خوب مشاهده شده بین مدل سینتیکی شبه درجه ۲ و داده‌های تجربی استنباط می‌شود که فرآیند جذب یون جیوه از محلول آبی بر

اساس مدل سینتیکی شبه درجه ۲ به صورت شیمیایی رخ می‌دهد. این پدیده به دلیل ایجاد نیروی والانس میان الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده بین هترواتم‌های Cell.Com و یون Hg^{+2} ایجاد می‌شود [۱۲].



شکل ۴. نمودارهای سینتیکی (الف) شبه درجه ۱، (ب) شبه درجه ۲ و (ج) نفوذ درون ذره‌ای در محدوده زمانی ۵-۶۰ دقیقه تحت شرایط بهینه (غلظت یون جیوه: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب: ۱۰ میلی گرم، دما: ۲۵ °C و pH خنثی)

جدول ۲. پارامترهای مدل سینتیکی برای جذب یون جیوه به وسیله Cell.Com

مدل‌های سینتیکی	پارامترها	یون جیوه
شبه درجه اول	$Q_{e[cal.]}$ (mg g ⁻¹)	۱۴/۰۱
	K_1 (min ⁻¹)	۰/۰۳۲
	R^2	۰/۹۶۹۴
شبه درجه دوم	$Q_{e[exp.]}$ (mg g ⁻¹)	۳۸/۴۸
	$Q_{e[cal.]}$ (mg g ⁻¹)	۴۱/۶۷
	K_2 (min ⁻¹)	۰/۰۱۰
	R^2	۰/۹۹۹۳
نفوذ درون ذره‌ای	K_{id} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	۰/۱۸۲
	C (mg g ⁻¹)	۲۹/۶۱
	R^2	۰/۹۳۱۹

در شرایط تجربی (غلظت یون جیوه: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب: ۱۰ میلی گرم، مدت زمان: ۵-۶۰ دقیقه، دما: ۲۵ °C و pH خنثی)

۳-۳- ترمودینامیک جذب

پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب یون جیوه به وسیله Cell.Com بر اساس معادله وانتیهوف در دماهای مختلف (۳۵- °C) (۱۵) طبق معادلات (۱۰-۱۳) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

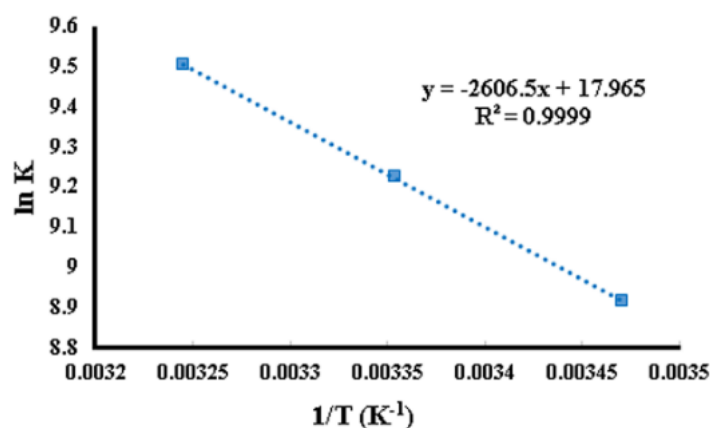
$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (10)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

$$K = K_L M \quad (12)$$

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e} \quad (13)$$

که ΔG° (J mol^{-1}): تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔH° (J mol^{-1}): تغییرات انتالپی استاندارد، ΔS° ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$): تغییرات آنتروپی استاندارد، K (L mol^{-1}) و K_L (L g^{-1}): ثابت‌های تعادلی ترمودینامیکی، R ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$): ثابت عمومی گازها، T (K): دمای مطلق و M (g mol^{-1}): جرم مولی یون فلزی می‌باشد [۴۸]. مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب و عرض از مبدا نمودار $\ln K$ بر حسب $1/T$ (شکل ۵) بدست می‌آیند و این پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول ۳ خلاصه شده‌اند. مقادیر منفی ΔG° و مثبت ΔH° نشان دهنده آن است که جذب یون جیوه به وسیله Cell.Com یک فرآیند خودبخودی و گرماگیر می‌باشد [۴۹، ۵۰]. این روند تایید کننده آن است که یون جیوه روی نانوجاذب بصورت شیمیایی جذب شده است [۵۱]. با افزایش دما، میزان افزایش آنتروپی یون جیوه در محلول بر اثر افزایش تحرک یونی، بزرگتر از کاهش آنتروپی ناشی از جذب یون بوده که منجر شده تغییرات آنتروپی کل فرآیند جذب مثبت شود [۵۲]. ظرفیت جذب بالاتر نانوجاذب در دمای بالاتر احتمالاً به دلیل تحرک بیشتر، سرعت نفوذ بالاتر یون جیوه روی سطح نانوجاذب و همچنین یونیزاسیون گروه‌های عاملی نانوجاذب و طبیعت شیمیایی فرآیند جذب می‌باشد [۲۵، ۵۳].



شکل ۵. نمودار وانت هوف برای جذب یون جیوه در محدوده دمایی $15-35^\circ\text{C}$ تحت شرایط بهینه (غلظت یون جیوه: 20 میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب: 10 میلی گرم، مدت زمان: 45 دقیقه و pH خنثی)

جدول ۳. پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون جیوه

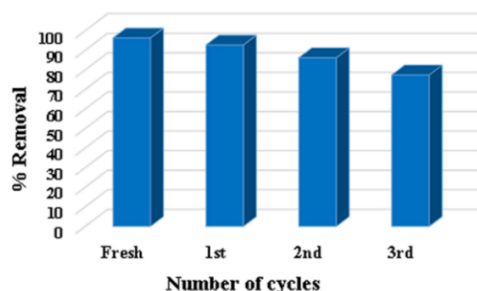
دما ($^\circ\text{C}$)	ΔG° (KJ mol^{-1})	ΔH° (KJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
۱۵			
۲۵	-۲۲،۸۷	۲۱،۶۷	۰،۱۵
۳۵			

در شرایط تجربی (غلظت یون جیوه: 20 میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب: 10 میلی گرم، مدت زمان: 45 دقیقه، دما: $15-35^\circ\text{C}$ و pH خنثی)

۴-۳- بازیافت

بازیافت جاذب‌ها فاکتور مهمی برای ارزیابی اقتصادی استفاده از آنها می‌باشد، بنابراین بازیافت جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. بازیافت جاذب شامل مراحل جذب، واجذب و استفاده مجدد می‌باشد. در مرحله جذب، مقدار 20 میلی گرم از جاذب در 20

میلی لیتر از محلول یون جیوه با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در pH خنثی به مدت ۴۵ دقیقه در دمای اتاق با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. بعد از کامل شدن فرآیند جذب، جاذب با سانتریفوژ جدا شده، با آب مقطر شستشو داده می شود و در نهایت خشک می گردد. در مرحله واجذب، جاذب حاوی یون جیوه در ۲۰ میلی لیتر از محلول آبی اسید کلریدریک (۵/۰ مول بر لیتر) به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از کامل شدن فرآیند واجذب، جاذب سانتریفوژ شد، با آب مقطر شستشو داده شد، در آون خشک گردید و در مراحل بعد مورد استفاده مجدد قرار گرفت. بعد از هر بار استفاده مجدد، میزان درصد جذب یون جیوه توسط جاذب از اندازه گیری میزان غلظت یون جیوه باقیمانده در محلول به کمک دستگاه AAS بدست می آید. نتایج حاصل از فرآیند جذب-واجذب در شکل ۶ نشان داده شده است. درصد جذب بالای یون جیوه توسط Cell.Com، پس از سومین مرحله بازیافت، نشان دهنده قابلیت تکرارپذیری خوب این نانوکامپوزیت به عنوان جاذب در حذف یون جیوه از محلول آبی می باشد.



شکل ۶. کارایی بازیافت نانوجاذب تحت شرایط وزن جاذب: ۲۰ میلی گرم، غلظت یون: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول: ۲۰ میلی لیتر و دما: ۲۵ °C

۵-۳- مقایسه کارایی جذب

حداکثر ظرفیت جذب Cell.Com برای جذب یون جیوه از محلول آبی با تعدادی از جاذب های گزارش شده مقایسه شد و نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. ظرفیت جذب بالاتر Cell.Com می تواند مربوط به اثرات هم افزایی بخش های سلولز، حلقه های تری آزل و دی اکسید تیتانیوم باشد.

جدول ۴. مقایسه کارایی جاذب ها

منابع	ظرفیت جذب (mg g^{-1})	غلظت اولیه (mg L^{-1})	حجم محلول (mL)	وزن جاذب (mg)	زمان (min)	دما (°C)	pH	جاذب ها
-	۱۳۳/۳	۲۰	۲۰	۱۰	۴۵	۲۵	۷	Cell.Com
[۵۴]	۹۰/۹	۴۰	-	۵۰	۴۵	۲۲	۷	TiO ₂ Nanoparticles
[۵۵]	۲۰/۸۳	۲۰	-	۰/۲۵	۱۸۰	۲۵	-	TPFR (TiO ₂ -phenol-formaldehyde composite)
[۵۶]	۱۱۰/۳	۱۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۸۰	۳۰	۵	C-TU (Thiourea modified natural cellulosic cotton fibers)
[۵۷]	۴۴/۸۸	۵۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	۳۰	۲۵	۵	GMC

(Glutamic acid-modified cellulose)								
Cell-DMA (Chemically modified cellulose with dimethyl benzaldehyde)	۶	۳۵	۶۰	۴۰	۱۰۰۰	۱۰۰	۹۰/۵۹	[۵۸]
n-HApCMC (Nano-hydroxyapatite/ Carboxymethyl Cellulose)	۶-۵	۲۵	۴۵	۲۰۰	۲۵	۳۰	۹/۰۳	[۵۹]
Fe ₂ O ₃ /Cellulose Acetate Beads	۶	۲۵	-	-	-	۵۰	۱۸/۹۲	[۶۰]
PVATPHM (Copolymer of polyvinyl alcohol-triazole-hydroxy methyl)	۱	۲۰	۶۰	۶۰	۲۵	۱۰۰۰	۷۰/۰۹	[۶۱]

۴- نتیجه گیری

بیونانوکامپوزیت سلولز-تری آزل-دی اکسید تیتانیوم از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با گروه آلکین انتهایی و میکروکریستالین سلولز عامل دار با گروه آزید از طریق واکنش کلیک سنتز شد و کارایی آن در حذف یون جیوه از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. ماکزیم ظرفیت جذب نانوجاذب در شرایط بهینه (۲۰ میلی گرم بر لیتر غلظت اولیه، ۱۰ میلی گرم وزن جاذب، ۲۰ میلی لیتر حجم محلول یون جیوه، $pH = 7$ در مدت زمان ۴۵ دقیقه) اندازه گیری شد. داده های تجربی بدست آمده از جذب یون جیوه از محلول آبی در طی فرآیند جذب ناپیوسته به خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه ۲ مطابقت دارد که می تواند نشان دهنده ایجاد اتصال شیمیایی بین یون های جیوه و جایگاه های جذبی فعال بیونانوکامپوزیت باشد. مقادیر ترمودینامیکی ΔG° ، ΔH° و ΔS° محاسبه شده نشان دادند که فرآیند جذب به صورت خودبخودی و گرماگیر رخ می دهد. نانوجاذب Cell.Com به راحتی در محلول اسید کلریدریک حداقل برای سه مرحله جذب-واجذب بازیافت شد بدون اینکه کارایی جذب آن کاهش چندانی پیدا کند. Cell.Com به دلیل جایگاه های جذبی فعال فراوان و درجه تخلخل بالا، دارای کارایی جذب عالی و قدرت بازیافت خوب بوده و می تواند به عنوان یکی از جاذب های موثر در فرآیند حذف یون های فلزی سنگین از محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه های مازندران و صنعتی شاهرود به خاطر مساعدت هایی که هموار کننده انجام این پژوهش بوده است سپاسگزاری می شود.

۵- منابع

- [1] X.W. Peng, L.X. Zhong, J.L. Ren, R.C. Sun, *J. Agric. Food Chem.*, **60** (2012) 3909.
- [2] W. Gan, L. Gao, X. Zhan, J. Li, *RSC Adv.*, **6** (2016) 37600.
- [3] K. Jomova, M. Valko, *Toxicology*, **283** (2011) 65.

- [4] WHO: World Health Organization, Guidelines for drinking water quality: 4th edition, (2011).
http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf
- [5] X. Li, C. Bian, X. Meng, F.S. Xiao, *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016) 5999.
- [6] W.C. Li, H. Tse, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22** (2015) 192.
- [7] N. Mahfoudhi, S. Boufi, *Cellulose*, **24** (2017) 1171.
- [8] Y. Shchipunov, *Pure Appl. Chem.*, **84** (2012) 2579.
- [9] G. Siqueira, J. Bras, A. *Polymers*, **2** (2010) 728.
- [10] Y. Li, L. Cao, L. Li, C. Yang, *J. Hazard. Mater.*, **289** (2015) 140.
- [11] Y. Xiong, C. Wang, H. Wang, Q. Yao, B. Fan, Y. Chen, Q. Sun, C. Jin, X. Xu, *J. Mater. Chem. A.*, **5** (2017) 5813.
- [12] M. d'Halluin, J. Rull-Barrull, G. Bretel, C. Labrugère, E. Le Grogne, F.X. Felpin, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (2017) 1965.
- [13] J. Seidlerová, I. Šafařík, L. Rozumová, M. Šafaříková, O. Motyka, *Procedia Mater. Sci.*, **12** (2016) 147.
- [14] M. Shahadat, T.T. Teng, M. Rafatullah, M. Arshad, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **126** (2015) 121.
- [15] H. Song, L. Zheng, *Cellulose*, **20** (2013) 1737.
- [16] S. Ifuku, H. Yano, *Int. J. Biol. Macromol.*, **74** (2015) 428.
- [17] S.P. Pujari, L. Scheres, A. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 6322.
- [18] K. Martina, F. Baricco, G. Berlier, M. Caporaso, G. Cravotto, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2** (2014) 2595.
- [19] P. Tao, A. Viswanath, Y. Li, R.W. Siegel, B.C. Benicewicz, L.S. Schadler, *Polymer*, **54** (2013) 1639.
- [20] X. Meng, K.J. Edgar, *Prog. Polym. Sci.*, **53** (2016) 52.
- [21] Y. Wang, D.J. Young, T.T.Y. Tan, S.C. Ng, *J. Chromatogr. A.*, **1217** (2010) 7878.
- [22] C. Jin, X. Zhang, J. Xin, G. Liu, G. Wu, Z. Kong, J. Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (2017) 4086.
- [23] M. Lamanna, L. Leiton, I.N. Vega, B.L. Rivas, N. D'Accorso, *Adv. Mater. Sci.*, **2** (2017) 1.
- [24] S. Lapwanit, T. Trakulsujaritchok, P.N. Nongkhai, *Chem. Eng. J.*, **289** (2016) 286.
- [25] G. Duan, Q. Zhong, L. Bi, L. Yang, T. Liu, X. Shi, W. Wu, *Polymers*, **9** (2017) 201.
- [26] Z. Karim, M. Hakalahti, T. Tammelin, A.P. Mathew, *RSC Adv.*, **7** (2017) 5232.
- [27] X. Zhang, J. Huang, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 6042.
- [28] T.S. Anirudhan, J. Nima, S. Sandeep, V.R.N. Ratheesh, *Chem. Eng. J.*, **209** (2012) 362.
- [29] Z. Fallah, H. Nasr Isfahani, M. Tajbakhsh, H. Tashakkorian, A. Amouei, *Cellulose*, **25** (2018) 639.
- [30] J. Liu, T.H. Xie, C. Deng, K.F. Du, N. Zhang, J.J. Yu, Y.L. Zou, Y.K. Zhang, *Sep. Sci. Technol.*, **49** (2014) 1096.

- [31] M.L. Rahman, S.M. Sarkar, M.M. Yusoff, M.H. Abdullah, *RSC Adv.*, **6** (2016) 745.
- [32] A. Masoumi, K. Hemmati, M. Ghaemy, *Chemosphere*, **146** (2016) 253.
- [33] A. Alinejad-Mir, A.A. Amooey, S. Ghasemi, *J. Clean. Prod.*, **170** (2018) 570.
- [34] A. Kardam, K.R. Raj, S. Srivastava, M.M. Srivastava, *Clean Techn. Environ. Policy*, **16** (2013) 385.
- [35] N.N. Nassar, *J. Hazard. Mater.*, **184** (2010) 538.
- [36] Y. Wu, H. Qi, C. Shi, R. Ma, S. Liu, Z. Huang, *RSC Adv.*, **7** (2017) 31549.
- [37] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38** (1916) 2221.
- [38] H. Wang, Y.G. Liu, G.M. Zeng, X.J. Hu, X. Hu, T.T. Li, H.Y. Li, Y.Q. Wang, L.H. Jiang, *Carbohydr. Polym.*, **113** (2014) 166.
- [39] X. Yu, S. Tong, M. Ge, L. Wu, J. Zuo, C. Cao, W. Song, *J. Environ. Sci.*, **25** (2013) 933.
- [40] H.M.F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.*, **57A** (1906) 385.
- [41] X. Qin, J. Zhou, A. Huang, J. Guan, Q. Zhang, Z. Huang, H. Hu, Y. Zhang, M. Yang, J. Wu, Y. Qin, Z. Feng, *RSC Adv.*, **6** (2016) 26817.
- [42] M.J. Temkin, V. Pyzhev, *Acta Physicochim. URSS*, **12** (1940) 217.
- [43] H. Yuh-Shan, *Scientometrics*, **59** (2004) 171.
- [44] Y.S. Ho, *J. Hazard. Mater.*, **136** (2006) 681.
- [45] X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang, H. Liu, *Chem. Eng. J.*, **241** (2014) 175.
- [46] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. Sanit. Eng. Div.*, **89(2)** (1963) 31.
- [47] P. Tan, Y. Hu, *J. Mol. Liq.*, **242** (2017) 181.
- [48] A.S. Krishna Kumar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52** (2013) 11838.
- [49] S.S. Sadat Hosseini, M. Esmhosseini, S. Khezri, F. Ghanbari Taloki, A. Khosravi, *J. Appl. Chem.*, **11** (2017) 39.
- [50] S. Periyasamy, V. Gopalakannan, N. Viswanathan, *Carbohydr. Polym.*, (2017), DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.06.029.
- [51] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, Y. Meng, S. Jafari, M. Sillanpää, *Environ. Sci. Technol.*, **49** (2015) 10570.
- [52] Y. Su, J. Liu, Q. Yue, Q. Li, B. Gao, *Soft Mater.*, **13** (2015) 225.
- [53] Z. Li, S. Cong, Y. Xu, *ACS Catal.*, **4** (2014) 3273.
- [54] E. Afshar, H. Mohammadi-Manesh, H. Dashti Khavidaki, *Pollution*, **3(3)** (2017) 505.
- [55] I. M, S. MS, G.S. SS, R. Sayee Kannan, *J. Environ. Anal. Chem.* **1(1)** (2014) 105. DOI: 10.4172/jreac.1000105.
- [56] M. Monier, I. Kenawy, M. Hashem, *Carbohydr. Polym.*, **106** (2014) 49.
- [57] M. Li, Z. Liu, L. Wang, T.D. James, H.N. Xiao, W.H. Zhu, *Mater. Chem. Front.*, **1** (2017) 2317.
- [58] R. Mahalakshmi, L. Ravikumar, K. Rathina, *RASAYAN J. Chem.*, **10** (2017) 286.
- [59] Z. Abbasi, M. Aghababaei, *Univers. J. Eng. Sci.*, **2** (2014) 124.

-
- [60] R.R. Gonte, K. Balasubramanian, J.D. Mumbreakar, *J. Polymers*, **2013** (2013) 1. DOI: 10.1155/2013/309136.
- [61] M. Lamanna, L. Leiton, I.N. Vega, B.L. Rivas, N. D'Accorso, *Adv. Mater. Sci.*, **2** (2017) 1.